PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Bitor
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

| (51) Internationale Patentklassitikation 3: | } | (1 | Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 91/13923 |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------|--------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| C08G 18/08, 18/10, 18/42 C08G 18/79 | A1 | (4 | 3) Internationales Veröffentlichungsdatum: 19. September 1991 (19.09.91) |
| (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/E | P91/00: | 358 | (72) Erfinder: DOBBELSTEIN, Arnold (verstorben). |
| (22) Internationales Anmeldedatum: 27. Februar 199 | (27.02. | .91) | (74) Anwalt: LEIFERT, Elmar; BASF Lacke + Farben AG, Patentabteilung, Postfach 61 23, D-4400 Münster (DE). |
| (30) Prioritätsdaten: P 40 06 832.3 5. März 1990 (05.03.90) (71) Anmelder: DOBBELSTEIN, Hildegard [DE/I Nolde-Weg 95, D-4400 Münster (DE). (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten auszer i LACKE + FARBEN AKTIENGESELLSCH DE); Max-Winkelmann-Strasse 80, D-4401 (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BALTUS, Wolf DE); Havirbecker Strasse 22, D-4400 Mün BERG, Jan [DE/DE]; Templerweg 32, D-440 (DE). | DE]; En US): BA AFT [D Mun: | ASF OE/ ster | (81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), BR, CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), IT, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US. Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht. |
| (54) Title: PROCESS FOR PRODUCING A MUL | TICOA | AT L | ACQUERING AND AQUEOUS LACQUER |
| (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELL GER LACK | LUNG | EIN | er mehrschichtigen lackierung und wässri- |
| (57) Abstract | | | |
| lymer microparticles. To obtain this lacquering, (A) a | polves | ter t | at lacquering the base lacquer of which contains crosslinked po- polyol or a mixture of polyester polyols is reacted with a polyiso- the MCO groups are reacted and the reaction mixture obtained is |
| (57) Zusammenfassung | | | |
| mermikroteilchen enthält, die erhältlich sind, indem | (A) cin aten um | Pol | rschichtiger Lackierungen, bei dem der Basislack vernetzte Poly- yesterpolyol oder ein Gemisch aus Polyesterpolyolen mit einem stat wird und (B) nachdem mindestens 25 % der NCO-Gruppen Vasser dispergiert wird. |
| | | | |
| | | | |
| | | | |

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

| AT | Österreich | RS | Spanish | ML | Mali |
|-----|--------------------------------|-----|-----------------------------------|----|--------------------------------|
| AU | Australien | FI | Finaland | MN | Mongolei |
| 88 | Barbados | FR | Frankreich | MR | Mauritanion |
| BE | Belgien | GA | Gabon | MW | Malawi |
| BF | Burkina Faso | GB | Verginigtes Königreich | NL | Nicderlando |
| BG | Bulgarion | CN | Quinca | NO | Norweges |
| BJ | Benin | GR | Griechenland | PL | Polen |
| BR | Brasilien | AU | Ungarn | RO | Rumānica |
| CA | Kanada | п | Italien | SD | Sudan |
| CF | Zentrale Afrikanische Republik | JP | Japan | SE | Schweden |
| CC | Kongo | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | SN | Scnegal |
| CH | Schweiz | S.R | Republik Korca | su | Soviet Union |
| CI | Côte d'Ivoire | LI | Liechtenstein | TD | Tschad |
| CM | Kamerun | LK | Sri Lanka | TG | Togo |
| cs | Tschechoslowakei | LU | Luxemburg | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| DE | Deutschland | MC | Monaco | | - |
| Dec | Diamerk | MG | Madagarkar | | |

WO 91/13923

1

PCT/EP91/00358

1

5 .

10

Verfahren zur Herstellung einer mehrschichtigen Lackierung und wäßriger Lack

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer mehrschichtigen Lackierung auf einer Substratoberfläche, bei dem

- 15 (1) ein pigmentierter wäßriger Basislack, der aus Polyesterpolyolen und Polyisocyanaten erhältliche vernetzte Polymermikroteilchen enthält, auf die Substratoberfläche aufgebracht wird
- 20 (2) aus der in Stufe (1) aufgebrachten Zusammensetzung ein Polymerfilm gebildet wird
- (3) auf der so erhaltenen Basisschicht ein transparenter Decklack aufgebracht wird und an-25 schließend
 - (4) die Basisschicht zusammen mit der Deckschicht eingebrannt wird.

30

35

2

Die Erfindung betrifft auch einen wäßrigen Lack, der aus Polyesterpolyolen und Polyisocyanaten erhältliche vernetzte Polymermikroteilchen enthält und die Ver-5 wendung dieses Lackes zur Herstellung von Füller- und/oder Steinschlag zwischengrundschichten in Automobillackierungen.

Das oben beschriebene Verfahren kann insbesondere bei der Automobillackierung zur Herstellung von mehrschichtigen Lackierungen des basecoat-clearcoat Typs - insbesondere zur Herstellung von Metalleffektlackierungen - eingesetzt werden (vgl. z.B. DE-OS-36 06 512).

Bei der Herstellung der vernetzten Polymermikroteilchen nach dem in der DE-OS-36 06 512 offenbarten Verfahren werden in der Regel Dispersionen mit einem relativ hohen Koagulatanteil und einer unbefriedigenden Lagerstabilität erhalten. Ein weiterer Nachteil der in der DE-OS-36 06 512 offenbarten Polymermikroteilchen ist der, daß wäßrige Metalleffektlacke, die diese Polymermikroteilchen enthalten, oft eine relativ starke Wasserstoffentwicklung zeigen.

Die der vorliegenden Erfindung zugrundeliegende Aufgabenstellung besteht darin, das im Oberbegriff des Hauptanspruchs beschriebene Verfahren zu verbessern.

Diese Aufgabe wird überraschenderweise dadurch gelöst, daß bei dem im Oberbegriff beschriebenen Verfahren ein Basislack eingesetzt wird, der vernetzte Polymermikroteilchen enthält, die erhältlich sind, indem

(A) ein Polyesterpolyol oder ein Gemisch aus Polyesterpolyolen mit einem Polyisocyanat oder einem Gemisch aus Polyisocyanaten umgesetzt wird und (B) nachdem mindestens 25 % der NCO-Gruppen umgesetzt worden sind, das so erhaltene Reaktionsgemisch in Wasser dispergiert wird.

Im ersten Schritt des Verfahrens zur Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten Polymermikroteilchen wird ein Polyesterpolyol oder ein Gemisch aus Polyesterpolyolen mit einem Polyisocyanat oder einem Gemisch aus Polyisocyanaten so miteinander umgesetzt, daß mindestens 25 %, vorzugsweise 30 bis 60, besonders bevorzugt 35 bis 45 %, der im Reaktionsgemisch enthaltenen NCO-Gruppen umgesetzt werden. Die auf diese Weise erhaltenen Vorpolymere werden anschließend in Wasser dispergiert, wo sie zu vernetzten Polymermikroteilchen ausreagieren.

Um vernetzte Polymermikroteilchen zu erhalten, muß die OH-Funktionalität zumindest eines Teils der Polyesterpolyolkomponente über 2 und/oder die NCO-Funktionalität zumindest eines Teils der Polyisocyanatkomponente über 2 liegen.

Zweckmäßigerweise werden Polyesterpolyole bzw. Polyesterpolyolgemische mit einer mittleren OH-Funktionalität von 2,0 bis 4,0, vorzugsweise 2,0 bis 3,0, besonders bevorzugt 2,2 bis 2,6 und Polyisocyanate bzw. Polyisocyanatgemische mit einer mittlern NCO-Funktionalität von 2,0 bis 4,0, vorzugsweise 2,0 bis 3,0, besonders bevorzugt 2,9 bis 3,1 eingesetzt.

Um stabile Polymermikroteilchendispersionen zu erhalten, muß
zumindest ein Teil der Polyesterpolyolkomponenten und/oder
zumindest ein Teil der Polyisocyanatkomponente stabilisierende ionische und/oder nicht-ionische Gruppen enthalten.
Die stabilisierenden Gruppen befinden sich vorzugsweise in
der Polyesterpolyolkomponente. Als stabilisierende Gruppen
werden vorzugsweise ionische, besonders bevorzugt anionische

Gruppen, wie z.B. Carboxylat-, Sulfonsäure- und Phosphatgruppen eingesetzt. Ganz besonders bevorzugt werden Carboxylatgruppen als stabilisierende Gruppen eingesetzt. Als Beispiel für nichtionische stabilisierende Gruppen werden Poly(oxyalkylen)gruppen, wie z.B. Poly(oxyethylen)-, Poly(oxypropylen)- und Poly(oxyethylen-oxypropylen)-Gruppen genannt.

10 Die Ermittlung des für die Bildung einer stabilen Dispersion notwendigen Gehalts an stabilisierenden Gruppen ist mit Hilfe einfacher Reihenversuche möglich. Bei der bevorzugten Stabilisierung mittels Carboxylatgruppen sollten in einem Mol der Polyesterpolyolkomponente mindestens 0,3 Äquivalente Carboxylatgruppen enthalten sein.

Die gegebenenfalls notwendige Neutralisierung von zur Salzbildung befähigten Gruppen mit Hilfe von Basen bzw. Säuren erfolgt vorzugsweise kurz vor der Dispergierung bzw. während der Dispergierung des in Stufe (A) entstandenen Reaktionsgemisches in dem wäßrigen Dispergiermedium.

Als zur Salzbildung befähigte Gruppen kommen vor allem Carboxyl- und Sulfonsäuregruppen in Betracht. Diese Gruppen werden bevorzugt mit einem tertiären Amin neutralisiert.

Geeignete tertiäre Amine zur Neutralisation der zur Anionenbildung befähigten Gruppen sind beispielsweise Trimethylamin, Triethylamin, Dimethylanilin, Diethylanilin, Triphenylamin, N,N-Dimethylethanolamin, Morpholin und dergleichen.

30

Im Gegensatz zur Lehre der DE-OS-36 06 512 ist es für die vorliegende Erfindung erfindungswesentlich, daß die Polyesterpolyolkomponente und die Polyisocyanatkomponente vor der Dispergierung in Wasser einer Vorreaktion unterzogen werden (vgl. Spalte 9, Zeilen 33 bis 38 der DE-OS 36 06 512).

Diese Vorreaktion zwischen der Polyesterpolyolkomponente und der Polyisocyanatkomponente kann sowohl in Abwesenheit von Lösemitteln als auch in gegenüber NCO-Gruppen inerten Löse-5 mitteln durchgeführt werden. Die Vorreaktion wird vorzugsweise bei 20 bis 80°C, besonders bevorzugt bei 20 bis 35°C in einem gegenüber NCO-Gruppen inerten wasserverdünnbaren Lösemittel (z.B. Aceton oder Methylethylketon) durchgeführt. Die Vorreaktion wird mindestens so weit geführt, bis 25 % der NCO Gruppen umgesetzt worden sind. Der NCO-Gruppengehalt des Reaktionsgemisches kann z.B. titrimetrisch mit Hilfe von Dibutylamin verfolgt werden. Die Vorreaktion wird zweckmäßigerweise so weit geführt, bis 30 bis 60, vorzugsweise 35 bis 45 % der NCO-Gruppen des Reaktionsgemisches umgesetzt worden sind.

Die Vorreaktion kann selbstverständlich mit für die Bildung von Urethanen gebräuchlichen Katalysatoren, wie z.B. Dibutylzinndilaurat, Triethylamin usw. katalysiert werden.

Das nach der Vorreaktion erhaltene Reaktionsgemisch wird in Wasser dispergiert. Das Wasser kann auch noch organische Lösemittel enthalten. Als Beispiele für Lösemittel, die im Wasser vorhanden sein können, seien heterocyklische, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, ein- oder mehrwertige Alkohole, Ether, Ester und Ketone, wie z.B.

N-Methylpyrrolidon, Toluol, Kylol, Butanol, Ethyl- und Butylglykol sowie deren Acetate, Butyldiglykol, Ethylenglykoldibutylether, Ethylenglykoldiethylether, Diethylenglykoldimethylether, Cyclohexanon, Methylethylketon, Aceton, Isophoron oder Mischungen davon genannt.

Nach Überführung des in Stufe (A) erhaltenen Reaktionsgemisches in Wasser wird eine stabile wäßrige Dispersion erhalten. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es - im Unterschied zur Lehre der DE-OS-36 06 512 - nicht notwendig, die - nach Überführung des in Stufe (A) erhaltenen Reaktionsgemisches in Wasser - erhaltene Dispersion zur Bildung von vernetzten Polymermikroteilchen zu erhitzen. Die 5 daraus resultierenden Vorteile sind: niedrigerer Koagulatanteil, geringere Schaumbildung, erhöhte Dispersionsstabilität.

Es ist selbstverständlich auch möglich, die - nach Überführung des in Stufe (A) erhaltenen Reaktionsgemisches in
10 Wasser - erhaltene Dispersion zur Bildung von vernetzten Polymermikroteilchen unter zumindest teilweisem Verzicht auf
die vorgenannten Vorteile zu erhitzen.

Der Durchmesser der vernetzten Polymermikroteilchen sollte vorzugsweise unter einem Mikrometer, besonders bevorzugt zwischen 0,05 und 0,2 "um liegen. Die Größe der Teilchen wird u.a. bestimmt von der Viskosität der in Stufe (A) entstandenen Reaktionsmischung, vom Gehalt an stabilisierenden Gruppen und von der Rührgeschwindigkeit beim Dispergieren.

Viskositätserniedrigung, Erhöhung des Gehaltes an stabilisierenden Gruppen und Erhöhung der Rührgeschwindigkeit führen zur Verkleinerung der Teilchen.

Wenn die Vorreaktion in Anwesenheit eines oder mehrerer organischer Lösemittel durchgeführt wurde ist es in vielen Fällen vorteilhaft, das oder die Lösemittel aus der wäßrigen Dispersion ggf. im Vakuum destillativ abzutrennen.

Beispiele geeigneter Polyesterpolyole sind insbesondere die 30 in der Polyurethanchemie an sich bekannten Umsetzungsprodukte von mehrwertigen Polyolen mit Polycarbonsäuren bzw. Polycarbonsäureanhydriden.

Zur Herstellung der Polyesterpolyole geeignete Polyole sind z.B. Ethylenglykol, Propandiol-1,2 und -1,3, Butandiol-1,3 und -1,4, die isomeren Pentandiole, Hexandiole oder Oktandiole, wie z.B. 2-Ethylhexandiol-1,3, Trimethylolpropan,

Glycerin, Bishydroxymethylcyclohexan, Erythrit, Mesoerythrit, Arabit, Adonit, Xylit, Mannit, Sorbit, Dulcit, Hexantriol, (Poly)-Pentaerythritol usw.

- 5 Die zur Herstellung der Polyesterpolyole geeigneten Polycarbonsäuren bestehen in erster Linie aus niedermolekularen Polycarbonsäuren oder ihren Anhydriden mit 2 - 18 Kohlenstoffatomen im Molekül.
 - Di- und Tricarbonsäuren werden bevorzugt eingesetzt.
- 10 Geeignete Säuren sind beispielsweise Oxalsäure, Bernsteinsäure, Fumarsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Tetrahydrophthalsäure, Hexahydrophthalsäure, Adipinsäure, Acelsinsäure, Sebacinsäure, Maleinsäure, Glutarsäure, Hexachlorphtaldicarbonsäure, Tetrachlorphthalsäure und Tri-
- mellithsäure. Anstelle dieser Säuren können auch ihre Anhydride, soweit diese existieren, eingesetzt werden. Es können auch Polyesterpolyole eingesetzt werden, die durch Polymerisation von Laktonen hergestellt worden sind.
- Die Polyesterpolyole werden vorzugsweise so ausgewählt, daß sie für sich allein in Wasser stabil dispergiert werden können. Die Zusammenhänge zwischen dem Aufbau von Polyesterpolyolen (Säurezahl, Molekulargewicht...) und deren Dispergierverhalten sind dem Durchschnittsfachmann gut bekannt und er kann mit Hilfe einiger weniger orientierender Vorversuche die zur Lösung der jeweiligen Problemstellung optimale Polyesterpolyolkomponente auswählen.
- Es ist bevorzugt, Polyesterpolyole einzusetzen, die ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 80 bis 2000, vorzugsweise 500 bis 1000, besonders bevorzugt 700 bis 800 aufweisen. Es können auch Mischungen aus Polyesterpolyolen und weiteren Verbindungen, die gegenüber NCO-Gruppen reaktive Gruppen enthalten (Polyetherpolyole, Polyamine...) eingesetzt werden.

Unter Polyisocyanaten werden Verbindungen verstanden, die im statistischen Mittel mehr als eine NCO-Gruppe pro Molekül enthalten. Als Beispiele seien genannt: Trimethylendiiso-5 cyanat, Tetramethylendiisocyanat, Pentamethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, Ethylethylendiisocyanat, 2,3-Dimethylethylendiisocyanat, 1-Methyltrimethylendiisocyanat, 1,3-Cyclopentylendiisocyanat, 1,4-Cyclohexylendiisocyanat, 1,2-Cyclohexylendiisocyanat, 1,3-Phenylendiisocyanat, 10 1,4-Phenylendiisocyanat, 2,4-Toluylendiisocyanat, 2,6-Toluy-lendiisocyanat, 4,4'-Biphenylendiisocyanat, 1,5-Naphthylen- diisocyanat, 1,4-Naphthylendiisocyanat, 1-Isocyanato- methyl-5-isocyanato-1,3,3-trimethylcyclohexan, Bis-(4-iso- cyanatocyclohexyl)-methan, 15 Bis-(4-isocyanatophenyl)-methan, 4,4'-Diisocyanatodiphenylether und 2,3 Bis-(8-isocyanatooctv1)-4-octv1-5-hexv1-cvclohexen. Es ist auch möglich, isocyanatgruppenhaltige Präpolymere als Polyisocyanatkomponenten einzusetzen. Beispiele für geeig-20 nete Präpolymere sind Reaktionsprodukte aus Polyisocyanaten, Polyether- und/oder Polyesterpolyolen sowie gegebenenfalls üblichen Kettenverlängerungsmitteln. Bei der vorliegenden Erfindung werden vorzugsweise cycloaliphatische oder aliphatische Polyisocyanate, die gegebe-25 nenfalls dimerisiert oder trimerisiert sein können oder Mischungen aus solchen Polyisocyanaten eingesetzt. Besonders bevorzugt werden cycloaliphatische oder aliphatische Triisocyanate, insbesondere trimerisierte aliphatische Diisocvanate eingesetzt.

Auf die oben beschriebene Art und Weise werden wäßrige Dispersionen vernetzter Polymermikroteilchen erhalten, die
einen niedrigen Koagulatanteil enthalten, eine befriedigende
Lagerstabilität aufweisen und auf übliche Art und Weise in
pigmentierte wäßrige Basislacke (vgl. z.B. DE-OS-35 45 618)
zur Herstellung von mehrschichtigen Lackierungen des base-

coat-clearcoat-Typs, insbesondere Metalleffektlackierungen eingearbeitet werden können. Diese Basislacke zeichnen sich durch hohe Lagerstabilität, hohe Gasungsstabilität und nied-5 rige Viskosität bei hohem Feststoffgehalt aus und liefern Metalleffektlackierungen mit sehr gutem Metalleffekt.

Die in Rede stehenden Dispersionen vernetzer Polymermikroteilchen können im Prinzip in jeden wäßrigen Lack eingear-10 beitet werden. Auf diese Weise ist es möglich, den Feststoffgehalt der wäßrigen Lacke zu erhöhen, ohne daß gleichzeitig eine starke Viskositätserhöhung eintritt. Werden die in Rede stehenden Dispersionen vernetzter Polymermikroteilchen in wäßrige Lacke zur Herstellung von Füller- und/oder 15 Steinschlagzwischengrundschichten in Automobillackierungen eingearbeitet, so werden vorteilhafterweise matte Filme erhalten. Wäßrige Lacke zur Herstellung von Füller- und/oder Steinschlagzwischengründen sind schon lange bekannt und werden beispielsweise in der DE-OS-38 05 629 beschrieben.

20 Die erfindungsgemäßen vernetzten Polymermikroteilchen werden in solchen Mengen in die wäßrigen Lacke eingearbeitet, daß die erwünschten Eigenschaften ein Optimum erreichen. Die dazu notwendigen Optimierungsarbeiten gehören zu den Routinearbeiten des Fachmanns. Basislacke enthalten üblicherweise 10 bis 70, vorzugsweise 30 bis 40 Gewichtsprozent und wäßrige Lacke zur Herstellung von Füller- und/oder Steinschlagzwischengrundschichten enthalten üblicherweise 5 bis 50. vorzugsweise 10 bis 25 Gewichtsprozent der erfindungsgemäßen vernetzten Polymermikroteilchen, wobei die Gewichtsprozentangaben auf die im Lack enthaltene Gesamtmenge an Bindemittel und Vernetzungsmittel bezogen sind.

Die die erfindungsgemäßen Polymermikroteilchen enthaltenden Lacke können auf alle Substrate, insbesondere Metalle, aber auch auf Holz, Kunststoff usw. durch Spritzen, Tauchen, Streichen oder Rakeln, vorzugsweise durch Spritzen, appliziert werden. Die die erfindungsgemäßen Polymermikroteilchen enthaltenden Basislacke können im Prinzip mit jedem Klarlack, z.B. mit lösemittelhaltigen Klarlacken, wäßrigen Klarlacken oder Pulverklarlacken überlackiert werden.

Die Erfindung wird in den folgenden Beispielen näher erläutert. Alle Angaben über Teile und Prozentsätze sind Gewichtsangaben, falls nicht ausdrücklich etwas anderes festogestellt wird.

15

20

25

30

35

1

Beispiele:

5 1. Herstellung von Polyesterpolyolen

1.1 Polvester 1

2870,1 Gew.-Teile Hexandiol-1,6 und 1076,0 Gew.-Teile Isophthalsäure werden bei 230°C bis zu einer Säurezahl von 5
präkondensiert. Anschließend wird bei 160°C mit 1485,3
Gew.-Teilen Trimellithsäureanhydrid bis zu einer Säurezahl
von 57 umgesetzt. Es resultiert ein Polyester mit einem
OH-Äquivalentgewicht von 286. Der Polyester wird 68 %ig in
Methylethylketon angelöst.

1.2 Polyester 2:

2870,1 Gew.-Teile Hexandiol-1,6 und 1076,0 Gew.-Teile Adipinsäure werden bei 230°C bis zu einer Säurezahl von 5 präkondensiert. Anschließend wird bei 160°C mit 1485,3 Gew.Teilen Trimellithsäureanhydrid bis zu einer Säurezahl von 66
umgesetzt. Es resultiert ein Polyester mit einem OH-Äquivalentgewicht von 302. Der Polyester wird 75 %ig in Methylethylketon angelöst.

2. Herstellung erfindungsgemäßer Polymermikroteilchen

2.1 Dispersion 1

407,0 Gew.-Teile Polyester 1 und 233,5 Gew.-Teile trimerisiertes Hexamethylendiisocyanat (Desmodur N 3390) werden
bei Raumtemperatur unter Rühren gemischt und mit 168 Gew.Teilen Methylethylketon versetzt. Nach 1 h Rühren bei 30°C 35°C ist eine Viskosität zwischen 3 und 4 dPas und ein NCOUmsatz von 35 - 40 % erreicht. Zu der Reaktionsmischung werden innerhalb von 5 Minuten 500,0 Gew.-Teile deionisiertes
Wasser zugegeben. Nach 2 Minuten Wasserzulauf werden 20,0

Gew.-Teile N,N-Dimethylethanolamin (DMEA) inner- halb von 3 Minuten zudosiert. Nach 2 Minuten Rühren werden 1300 Gew.-Teile deionisiertes Wasser innerhalb von 30 Mi- nuten zugetropft. Die Dispergiertemperatur wird dabei bei 30°C gehalten. Nach 4 bis 5 h Rühren bei 30°C läßt sich titrimetrisch (Bestimmung nach DIN 53185) kein NCO mehr nachweisen.

10 Die Dispersion wird über ein 31 um-Sieb filtriert.

Es resultiert eine milchige Dispersion, die in Tetrahydrofuran unlöslich ist.

15 Kenndaten:

Feststoffgehalt (1 h, 130°C): 22 Gew.-% pH: 7,8 - 8,05
Teilchengröße: 70 nm (Autosizer)

Koagulatgehalt: 0,001 Gew.-%, bezogen auf Gesamteinwaage

Viskosität: 0,0029 Pas

2.2 Dispersion 2

407,0 Gew.-Teile Polyester 2 und 233,7 Gew.-Teile trimerisiertes Hexamethylendiisocyanat (Desmodur N 3390) werden bei Raumtemperatur unter Rühren gemischt. Nach 0,5 h Rühren bei 30°C - 35°C ist eine Viskosität zwischen 3 und 4 dPas und ein NCO-Umsatz von 35-40 % erreicht. Zu der Reaktionsmischung werden innerhalb von 5 Minuten 500,0 Gew.-Teile deionisiertes Wasser zugegeben. Nach 2 Minuten Wasserzulauf werden 20,0 Gew.-Teile N,N-Dimethylethanolamin (DMEA) innerhalb von 3 Minuten zudosiert. Danach wird 2 Minuten gerührt und anschließend werden 500,0 Gew.-Teile deionisiertes Wasser innerhalb von 30 Minuten zugetropft. Die Dispergiertemperatur wird dabei bei 30°C gehalten. Nach 4 bis 5 h Rühren bei 30°C läßt sich titrimetrisch (nach DIN 53185) kein NCO mehr nachweisen.

Nach Filtration über ein 31 /um-Sieb resultiert eine milchige Dispersion, die in Tetrahydrofuran unlöslich ist.

5 Kenndaten

Feststoffgehalt (1 h 130°C): 35 Gew.-%

pH: 7,95

Koagulat: 0,01 Gew.-%, bezogen auf Gesamtauswaage

. Teilchengröße: 68 nm (Autosizer)

Viskosität: 0,058 Pas

 Einsatz der erfindungsgemäßen Polymermikroteilchen in einem wässrigen Basislack

25 Gew.-Teile eines Verdickungsmittels (Paste eines Natrium-Magnesium-Silikats mit Schichtstruktur, 3 %ig in Wasser) werden unter Rühren mit 27 Gew.-Teilen der erfindungsgemäßen Dispersion 1 versetzt. Unter weiterem Rühren werden 5 Gew.-Teile eines Polyesterharzes (1), 0,5 Gew.-Teile Dimethylethanolamin (10 %ig in Wasser), 2 Gew.-Teile eines Melaminharzes (2), 5 Gew.-Teile einer handelsüblichen Aluminiumpigmentpaste, 5 Gew.-Teile Butylglykol und 27,5 Gew.-Teile Wasser zugegeben. Nachdem 30 Minuten gerührt worden ist, wird mit Wasser eine Auslaufzeit von 25 s (gemessen im DIN 4-Becher bei 23°C) eingestellt.

In einem Vergleichsbeispiel werden die 25 Gew.-Teile der erfindungsgemäßen Dispersion 1 gegen 22,5 Gew.-Teilen einer unvernetzten Polyurethan-Dispersion (3) ausgetauscht.

Der erhaltene Basislack wird auf ein phosphatiertes

Stahlblech aufgespritzt. Nach einer Ablüftzeit von 15 Minuten bei Raumtemperatur wird ein handelsüblicher 2-Komponentenklarlack auf Basis Polyacrylat/Polyisocyanat aufgebracht und der so erhaltene Zweischichtüberzug im Umluftofen 30 Minuten bei 140°C eingebrannt.

1

5

(1) Wasserlöslicher Polyester aus 832 Gew.-Teilen Neopentylglykol, 664 Gew.-Teilen Isophthalsäure und 384 Gew.-Teilen Trimellithsäureanhydrid; hergestellt wie in Beispiel 1.1 beschrieben. Es wird mit 425 g Butanol verdünnt.

Säurezahl des Polvesters: 39

(2) Es wird ein handelsübliches, niedrigmolekulares, mit Methanol hochverethertes Melamin-Formaldehydharz mit 10 einem Festkörpergehalt von 70 % in Wasser eingesetzt.

(3) Polyurethanharz auf Basis eines Kondensationsproduktes einer polymeren Fettsäure mit Isophthalsäure, Hexandiol-1,6, Dimethylolpropionsäure und Neopentylglykol, umgesetzt mit Isophorondiisocyanat in Methylethylketon, kettenverlängert mit Trimethylolpropan, neutralisiert mit Dimethylethanolamin und 27 Gew.-%ig in Wasser dispergiert.

20

15

Ergebnisse:

25

| | Effekt 1 | .) DOI | 1 |
|--------------------------------|----------|----------|---|
| Lack 1 Dispersion 1 | 145 | 93 | |
| Lack 2 . Vergleichsbeispiel | 125 | 90 | |

30

1) Der Metalleffekt wird mit einem Goniophotometer ermittelt. Der angegebene Zahlenwert ist der Quotient aus der gemessenen Aufsichthelligkeit R, und Schrägsicht-35 helligkeit R_s multipliziert mit 100.

WO 91/13923 PCT/EP91/00358 15

| 1 | | | | | | | | | | |
|---|----|--------|-----|-------|-----|--------|-------------|--------|------|-------|
| | RA | wird | gem | essen | bei | einer | Beleuchtung | unter | 45° | und |
| | Ве | obachi | ung | unter | -38 | 3° mit | Apperturwin | keln v | on 0 | ,25°. |

- R_s wird gemessen bei einer Beleuchtung unter 70° mit 1° Appertur und senkrechter Beobachtung mit 2° Appertur.
 - 4. Einsatz von Dispersion 2 in einem wässrigen Lack zur Herstellung von Füllerschichten in Automobillackierungen

10 Aus folgenden Komponenten wird ein wäßriger Lack hergestellt:

| | 1. | Netzmittel, handelsi | iblich | 0,2 | GewTeile |
|----|-----|----------------------|--------|-------|----------|
| 15 | 2. | Dimethylethanolamin | (DMEA) | 0,1 | GewTeile |
| ,, | з. | Butyldiglykol | | 2,5 | GewTeile |
| | 4. | Antiabsetzmittel | 65 | | |
| | | (z.B. Additol XW 399 | 18.) | 3,4 | GewTeile |
| | 5. | Flammruß | | 0,15 | GewTeile |
| 20 | 6. | Talkum | | 1,38 | GewTeile |
| | 7. | Titandioxid | | 11,75 | GewTeile |
| | | Schwerspat | 6 | 11,75 | GewTeile |
| | 9. | Melaminharz (Cymel 3 | 303(8) | 2,55 | GewTeile |
| | | | | | |
| 25 | | | | | |
| | | | ΔŢ | V2 | V3 |
| | 10 | PUR-Dispersion (1) | 42.1 | 24.5 | 55,7 |
| | 10. | GewTeile | 42,1 | 24,5 | 55,7 |
| | | OCH, -16216 | | | |
| 30 | 11. | Dispersion 2 | 6,2 | 21,6 | 0 |
| | | Gew.~Teile | 0,2, | 21,0 | J |
| | | | | | |
| | 12. | Polyester (2) | 10,7 | 10,7 | 12,1 |
| | | GewTeile | ·· | | ,- |
| 35 | | | | | |

- Die Komponenten 1 8 werden mit dem Polyester und 1/3 der Menge an Dispersion 2 gemischt und in einer Sandmühle gemahlen. Zum Mahlgut werden die Polyurethandispersion 10, der verbliebene Rest der Dispersion 2 und das Melaminharz zugegeben und ca. 30 Minuten dissolvert. Der so erhaltene Lack wird mit Dimethylethanolamin auf einen pH von 7,7 und mit Wasser auf eine Viskosität von 25 s DIN 4 eingestellt.
- Der Lack wird auf ein mit handelsüblicher Elektrotauchlackierung beschichtetes, phosphatiertes Stahlblech aufgespritzt und 20 Minuten bei 160°C im Umluftofen eingebrannt.
- (1) Polyurethanharz auf Basis eines Kondensationsproduktes
 von Adipinsäure mit Hexandiol-1,6 und Neopentylglykol,
 umgesetzt mit 4,4-Diisocyanatodicyclohexylmethan in
 Methylethylketon, kettenverlängert mit Trimethylolpropan, neutralisiert mit Dimethylethanolamin und 35
 Gew.-%ig in Wasser dispergiert.
- 20
 (2) Nach dem Verfahren wie bei Polyester 1 beschrieben wurden Neopentylglycol, Tetrahydrophthalsäureanhydrid und Isophthalsäure (Molverhältnis 1,33 : 0,33 : 0,44) bei 200°C bis Säurezahl 18 präkondensiert und mit 0,33 Mol Trimellithsäureanhydrid bei 180°C bis zu einer Säurezahl von 58 umgesetzt. Der Polyester wurde 85 %ig in Butylglykol angelöst und mit Dimethylethanolamin 80 %ig neutralisiert. Anschließend wurde mit deionisiertem Wasser auf einen Festkörper von 60 % eingestellt.

30

35

. Ergebnisse:

5

| Ansatz | V1 | V2 | V3 |
|---------------------------|----------|--------------|----------|
| 60°-Glanz | 34 | 24 | 76 |
| Festkörper (25° DIN 4) | 49 | 52 | 45 |

 Vergleichsbeispiele (es wird nach Lehre der DE-OS-3 606 512 verfahren).

5.1 Vergleichsdispersion 1

407,0 Gew.-Teile Polyester 1 werden mit 233,5 Gew.-Teilen trimerisiertem Hexamethylendiisocyanat (Desmodur N 3390) und 168 Gew-Teilen Methylethylketon versetzt und nach Neutralisation mit 20 Gew.-Teilen Dimethylethanolamin in 1800 Gew.-Teilen deionisiertem Wasser dispergiert. Anschließend wird die so erhaltene Dispersion ca. 3 h bei 90°C gehalten. Dabei wird das Methylethylketon abdestilliert. Während der Reaktion wird starkes Schäumen beobachtet. Die erhaltene Dispersion ist nicht stabil.

5.2 Vergleichsdispersion 2

407 Gew.-Teile Polyester 1 werden mit 233,5 Gew.-Teilen
Desmodur N 3390 gemäß Beispiel 5.1 umgesetzt. Dabei
wird die Reaktionstemperatur bei 40°C gehalten. Es wird
starkes Schäumen beobachtet.

Feststoffgehalt (1 h 130°C): 20,3 Gew.-%

Koagulatgehalt: 3,9 Gew.-%, bezogen auf Gesamtauswaage

15

20

25

30

35

- - - - - - - -

3

5

15

Patentansprüche

- Verfahren zur Herstellung einer mehrschichtigen
 Lackierung auf einer Substratoberfläche, bei dem
 - (1) ein pigmentierter wäßriger Basislack, der aus Polyesterpolyolen und Polyisocyanaten erhältliche vernetzte Polymermikroteilchen enthält, auf die Substratoberfläche aufgebracht wird
 - (2) aus der in Stufe (1) aufgebrachten Zusammensetzung ein Polymerfilm gebildet wird
- 20 (3) auf der so erhaltenen Basisschicht ein transparenter Decklack aufgebracht wird und anschließend
 - (4) die Basisschicht zusammen mit der Deckschicht eingebrannt wird,
- 25 dadurch gekennzeichnet, daß die im Basislack enthaltenen vernetzten Polymermikroteilchen erhältlich sind, indem
- (A) ein Polyesterpolyol oder ein Gemisch aus Polyesterpolyolen mit einem Polyisocyanat oder einem Gemisch aus Polyisocyanaten umgesetzt wird und
 - (B) nachdem mindestens 25 % der NCO-Gruppen umgesetzt worden sind, das so erhaltene Reaktionsgemisch in Wasser dispergiert wird.

- Wäßriger Lack, der aus Polyesterpolyolen und Polyisocyanaten erhältliche vernetzte Polymermikroteilchen enthält, dadurch gekennzeichnet, daß die vernetzten Polymermikroteilchen erhältlich sind, indem
 - (A) ein Polyesterpolyol oder ein Gemisch aus Polyesterpolyolen mit einem Polyisocyanat oder einem Gemisch aus Polyisocyanaten umgesetzt wird und
- (B) nachdem mindestens 25 % der NCO-Gruppen umgesetzt worden sind, das so erhaltene Reaktionsgemisch in Wasser dispergiert wird.
- 3. Verfahren oder Lack nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Polyesterpolyol ein carboxylgruppenhaltiges Polyesterpolyol mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 500 bis 1500 eingesetzt wird.
- 4. Verfahren oder Lack nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß ein cycloaliphatisches und/oder aliphatisches Polyisocyanat eingesetzt wird.
- 5. Verfahren oder Lack nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Stufe (A) in einem gegenüber NCO-Gruppen inerten, wasserverdünnbaren organischen
 Lösemittel durchgeführt wird.
- 6. Verfahren oder Lack nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das in Stufe (A) erhaltene Reaktionsgemisch in einer solchen Menge Wasser dispergiert
 wird, daß die erhaltene Dispersion einen Feststoffgehalt
 von 20 bis 50 Gew.-% aufweist.

7. Verfahren oder Lack nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das in Stufe (A) erhaltene Reaktionsgemisch in Wasser dispergiert wird, sobald 30 bis 60 % der NCO-Gruppen umgesetzt worden sind.

8. Verwendung eines wäßrigen Lackes nach einem der Ansprüche 2 bis 7 zur Herstellung von Füller- und/oder Steinschlagzwischengrundschichten in Automobillackierungen.

10

15

20

25

30

35

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP 91/00358

| **Special categories of cited documents: 19 **Special categories of cited documents: 19 **Special categories of cited documents: 19 **A** Gournant defining the general state of the art which is not considered by self-policy date claimed. **A** Special categories of cited documents: 19 **A** Special categories of cited docume | | | OF SUBJECT MATTER (If several classif | | 2F 31700336 |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Minimum Documentation Searched? SeathCation System The Classification System Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are included in the Fisics Searched.* In DOCUMENTS CONSIDERED YO BE RELEVANT* Integory* Clistion of Document, "I with indication, where appropriate, of the relevant passages 11 A EP, A, 0355433 (BASF) 28 February 1990, see page 5, line 44 - page 6, line 51; claim 1 A EP, A, 0000171 (BAYER) 10 January 1979, see page 12, line 1 - page 20, line 20; claims 1-4 A EP, A, 0034361 (BASF) 2 September 1987, see page 15, line 1 - page 23, line 23; claims 1-9 & DE, A, 3606512 (cited in the application) A WO, A, 8703829 (BASF) 2 July 1987, see claims 1,2 & DE, A, 3545618 (cited in the application) **Second categories of cited documents: " "A" document which may throw doubts, no priority claiming to which is cited to estiplish the publication does a sunder which may throw doubts and priority claiming to a sunder which may throw doubts and priority date and not in conflict with the application but considered to be of particular relevance." **Secolal categories of cited documents: " "A" document which may throw doubts, no priority claiming to a sunder which may throw doubts and priority claiming to a sunder which may throw doubts and expenditure of a sunder which may throw the priority date and not in conflict with the application but considered to be of particular relevance." **Secolal categories of cited documents: " "A" document which may throw doubts an priority claiming or sunder and the priority date and not in conflict with the application but considered to be of particular relevance." ***Counter to the priority date claimed livention and the priority date and not in conflict with the application but considered to be of particular relevance. ***Counter to the priority date claimed livention and the priority date and not in conflict with the application but considered to involve an inventor scanning to a counter to a particular relevance | | 5 | | | |
| Int. C1. 5 C 08 G; C 09 D Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are included in the Fields Searched* Int. C1. 5 C 08 G; C 09 D Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are included in the Fields Searched* Int. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT* Lispory* Cilistion of Document, "I with indication, where appropriate, of the relevant passages 11 A EP, A, 0355433 (BASF) 28 February 1990, see page 5, line 44 – page 6, line 51; claim 1 A EP, A, 0000171 (BAYER) 10 January 1979, see page 12, line 1 – page 20, line 20; claims 1-4 A EP, A, 0234361 (BASF) 2 September 1987, see page 15, line 1 – page 23, line 23; claims 1-9 & DE, A, 3606512 (cited in the application) A W0, A, 8703829 (BASF) 2 July 1987, see claims 1,2 & DE, A, 3545618 (cited in the application) **Sandaccument but published on or after the international relevance of the considered to be of particular relev | | | |); C 08 G 18/42, C 08 G | 18/79 |
| Int.Cl. 5 C 08 G; C 09 D Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are included in the Fields Searched* III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT* Istragory* Clistion of Document, "I with indication, where apprepriate, of the relevant passages 12 A EP, A, 0355433 (BASF) 28 February 1990, see page 5, line 44 - page 6, line 51; claim 1 A EP, A, 0000171 (BAYER) 10 January 1979, see page 12, line 1 - page 20, line 20; claims 1-4 A EP, A, 00354361 (BASF) 2 September 1987, see page 15, line 1 - page 23, line 23; claims 1-9 & DE, A, 3606512 (cited in the application) A WO, A, 8703829 (BASF) 2 July 1987, see claims 1,2 & DE, A, 3545618 (cited in the application) **A" document which may throw doubts on priority claim(a) or which is cited to earblast the publication set of another substance of particular relevance of the mans of the conflict with the application of other mans of the mans of the conflict with the application of the common of particular relevance of the mans of the conflict with the application of the conflict with the application but or which is cited to earblast the publication set of another substance of particular relevance of the mans of the conflict with the application but or other mans of a mother which is acted to earblast the publication set of another substance of particular relevance; the claimed invention and the priority date fact to earblast and the priority date fact the substance of particular relevance; the claimed invention and the act. **Comment published prior to the international fling date but that the priority date claimed **Comment published prior to the international fling date but that the priority date claimed **Comment published prior to the international fling date but that the priority date claimed **Comment published prior to the international fling date but that the priority date claimed **Comment published prior to the international fling date but that act. **A" document member of the same patent family * | II. PIRLUS | BEARCH | | tation Searched 7 | |
| Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are included in the Finicis Searched* II. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT* Integroy* Clintion of Document, "I with indication, where appropriate, of the relevant passages 12 Relevant to Claim No. 13 A EP, A, 0355433 (BASF) 28 February 1990, see page 5, 1 1 1 2 2 2 2 2 2 2 | Classificatio | n System | | | |
| Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Estant that such Documents are included in the Fields Searched. II. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT* Largory* Citation of Document, "I with indication, where appropriate, of the relevant passages." Relevant to Claim No. 13 A EP, A, 0355433 (BASF) 28 February 1990, see page 5, 1 ine 44 - page 6, line 51; claim 1 | | | | Classification dynamics | |
| B. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT* Itagory* Citation of Document,** With Indication, where appropriate, of the relevant passages ** Relevant to Claim No. ** A EP, A, 0355433 (BASF) 28 February 1990, see page 5, 1 ine 44 - page 6, 1ine 51; claim 1 A EP, A, 0000171 (BAYER) 10 January 1979, see page 12, 1ine 1 - page 20, 1ine 20; claims 1-4 A EP, A, 0234361 (BASF) 2 September 1987, see page 15, 1ine 1 - page 23, 1ine 23; claims 1-9 & DE, A, 3606512 (cited in the application) A WO, A, 8703829 (BASF) 2 July 1987, see claims 1,2 & DE, A, 3545618 (cited in the application) **Special categories of cited documents: ** ** ** ** ** ** ** ** | Int.C | 1.5 | C 08 G; C 09 D | | |
| A EP, A, 0355433 (BASF) 28 February 1990, see page 5, line 44 - page 6, line 51; claim 1 A EP, A, 0000171 (BAYER) 10 January 1979, see page 12, line 1 - page 20, line 20; claims 1-4 A EP, A, 0234361 (BASF) 2 September 1987, see page 15, line 1 - page 23, line 23; claims 1-9 & EP, A, 0234361 (BASF) 2 September 1987, see page 15, line 1 - page 23, line 23; claims 1-9 & DE, A, 360512 (cited in the application) A W0, A, 8703829 (BASF) 2 July 1987, see claims 1,2 & DE, A, 3645618 (cited in the application) | | | | | |
| A EP, A, 0355433 (BASF) 28 February 1990, see page 5, line 44 - page 6, line 51; claim 1 A EP, A, 0000171 (BAYER) 10 January 1979, see page 12, line 1 - page 20, line 20; claims 1-4 A EP, A, 0234361 (BASF) 2 September 1987, see page 15, line 1 - page 23, line 23; claims 1-9 & EP, A, 0234361 (BASF) 2 September 1987, see page 15, line 1 - page 23, line 23; claims 1-9 & DE, A, 360512 (cited in the application) A W0, A, 8703829 (BASF) 2 July 1987, see claims 1,2 & DE, A, 3645618 (cited in the application) | | | | | |
| A EP, A, 0355433 (BASF) 28 February 1990, see page 5, line 44 - page 6, line 51; claim 1 A EP, A, 0000171 (BAYER) 10 January 1979, see page 12, line 1 - page 20, line 20; claims 1-4 A EP, A, 0234361 (BASF) 2 September 1987, see page 15, line 1 - page 23, line 23; claims 1-9 & DE, A, 3606512 (cited in the application) A WO, A, 8703829 (BASF) 2 July 1987, see claims 1,2 & DE, A, 3545618 (cited in the application) **A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" safrier document but published on or after the international filling date "L" document which new thorse doubte on priority claim(a) or considered to the original state of the same patient family or document referring to an oral disclosure, use, exhibition or different referring to an oral disclosure, use, exhibition or different referring to an oral disclosure, use, exhibition or different referring to an oral disclosure, use, exhibition or different referring to an oral disclosure, use, exhibition or different referring to an oral disclosure, use, exhibition or different referring to an oral disclosure, use, exhibition or different referring to an oral disclosure, use, exhibition or different referring to an oral disclosure, use, exhibition or different referring to an oral disclosure, use, exhibition or different referring to an oral disclosure, use, exhibition or different referring to an oral disclosure, use, exhibition or different referring to an oral disclosure, use, exhibition or different referring to an oral disclosure, use, exhibition or different referring to an oral disclosure, use, exhibition or different referring to an oral disclosure, use, exhibition or different referring to an oral disclosure, use, exhibition or different referring to an oral disclosure, use, exhibition or different referring to an oral disclosure, use, exhibition or different referring to an oral disclosure, use, exhibition or different referring to an oral disclosure, use, exhibition or different refer | | | | | |
| A EP, A, 0000171 (BAYER) 10 January 1979, see page 12, line 1 - page 20, line 20; claims 1-4 A EP, A, 0234361 (BASF) 2 September 1987, see page 15, line 1 - page 23, line 23; claims 1-9 & DE, A, 3606512 (cited in the application) A W0, A, 8703829 (BASF) 2 July 1987, see claims 1,2 & DE, A, 3545618 (cited in the application) **Special categories of cited documents: 10 **A" document defining the general state of the art which is not result of the state of | ategory • | Citati | on of Document, 15 with indication, where app | ropriate, of the relevant passages 12 | Relevant to Claim No. 13 |
| * Special categories of cited documents: 10 * Special categories of cited documents: 10 * Special categories of cited documents: 10 * A WO, A, 8703829 (BASF) 2 July 1987, see claims 1,2 * Special categories of cited documents: 10 * A WO, A, 8703829 (BASF) 2 July 1987, see claims 1,2 * Special categories of cited documents: 10 * A DE, A, 3545618 (cited in the application) * Special categories of cited documents: 10 * A document defining the general state of the art which is not referred to the of particular elevences * T ister document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but invention * T ister document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but invention * T ister document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but invention **T ister document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but invention **T ister document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but invention **T ister document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but invention **T ister document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but invention **T ister document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but invention **T ister document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but document in committed to understand the principle or theory underlying comment but published to understand the principle or theory underlying the manufactor of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to understand the principle or theory underlying the manu | A | EP, | | | 1 |
| 15, line 1 - page 23, line 23; claims 1-9 & DE, A, 3606512 (cited in the application) A WO, A, 8703829 (BASF) 2 July 1987, see claims 1,2 & DE, A, 3545618 (cited in the application) **Jan document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance **E' safrier document but published on or after the international filling date and the considered to be of particular relevance in the considered or the relevance in the column of particular relevance; the claimed invention or content referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means **P' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means **P' document published prior to the international filing date but after them the priority date claimed **V. CERTIFICATION Date of the Actual Completion of the International Search 14 May 1991 (14.05.91) Date of Mailing of this International Search 21 June 1991 (21.06.91) | A | EP, | A, 0000171 (BAYER) 10 Jan 12, line 1 - page 20, lin | nuary 1979, see page ne 20; claims 1-4 | 1 |
| * Special categories of cited documents: 19 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" safrier document but published on or after the international filling date or priority date and not in conflict with the application but considered to be of particular relevance in the considered to the original priority date and not in conflict with the splication but or priority date and not in conflict with the splication of the service of another invention of the considered or explaints the published prior to the international filling date but after the original published prior to the international filling date but after the priority date claimed V. CERTIFICATION Date of the Actual Completion of the International Search 14 May 1991 (14.05.91) Date of Mailing of this International Search 21 June 1991 (21.06.91) | A | EP, | 15, line 1 - page 23, lin & DE, A, 3606512 | ne 23; claims 1-9 | 1-8 |
| "E" sarrier document but published on or after the international filling date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is clied to establish the publication date of another which may fire or other special reason (as specified) "O" document special reason (as specified) "O" document special reason (as specified) "O" document special reason (as specified) "P" document published prior to the international filing date but alter than the priority date claimed V. CERTIFICATION Date of Malling of this International Search 14 May 1991 (14.05.91) Date of Malling of this International Search Report 21 June 1991 (21.06.91) | A | WO, | & DE, A, 3545618 | | 1-8 |
| | "A" doctoon "E" earling filling "L" doctoon "Citation "O" doctoon "P" doctoon Istaal IV. CERT | ument definisidered to be a ser document of the control of the con | Ing the general state of the art which is not so for particular relevance in that published on or after the international himsy throw doubts no priority claim(s) or to establish the publication date of another repecial reason (as specified) into the notion of the original season (as specified) into the notion of the original season (as specified) where the notion of the following the notion of the following the season of the following the season of the international Search 1 (14.05.91) | mineration "" document of particular relevant involve an inventive step of involve an involve step of involve step o | ce; the claimed invention cannot be considered to ce: the claimed invention on inventive step when the obvious to a person skilled patent family |
| European Patent Office | _ | | • | Signature of Authorized Officer | |
| | Europ | ean Pa | tent Office | | |

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 1985)

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.

The members are as contained in the European Patent Office EIP file on
The European Patent Office is in no way listely for these patent office is no way listely for these patent office is in no way listely for these patent office is no way listely for the formation.

14/05/91

* •

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent i membe | | Publication date | |
|-------------------------------------------|---------------------|------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|--|
| EP-A-0355433 | 28-02-90 | DE-A- AU-A- WO-A- EP-A- | 3825278 4041989 9001041 0397806 | 01-02-90 19-02-90 08-02-90 22-11-90 | |
| EP-A-0000171 | 10-01-79 | DE-A- CA-A- US-A- | 2729245 1094737 4172191 | 11-01-79 27-01-81 23-10-79 | |
| EP-A-0234361 | 02-09-87 | DE-A- WO-A- -A-GE -T US-A- | 3606512 8705305 0294376 1501869 4945128 | 03-09-87 11-09-87 14-12-88 29-06-89 31-07-90 | |
| /O-A-8703829 | 02-07-87 | DE-A- AU-B- AU-A- EP-A, B EP-A- US-A- | 3545618 600254 6842787 0228003 0279813 4914148 | 25-06-87 09-08-90 15-07-87 08-07-87 31-08-88 03-04-90 | |
| | | | | · | |
| · | | | | | |
| | | | | | |
| | | | | | |
| | | _ | | | |

For more details about this names : see Official Jaurnal of the European Patent Office, No. 12/82

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 91/G0358

1. KLASSIFIEATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikarioussymbolen sind alle antagehen)

Nach der Internationalen Patentkiassifikation (IPC) oder nach der antionalen Klassifikation und der IPC

Int.K1. 5 C08G18/08; C08G18/10; C08G18/42; C08G18/79

IL PROMEDOGUERTE SACHGERIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff?

Klassifikationssytem Klassifikationssymbole C08G ; 0090 Int.K1. 5

Rocherchlerte nicht zum Mindessprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchlerten Suchgebiete fallen 3

L BINSCHLAGIGE VEROFFENTLICHUNGEN *

| Art.º | Kenuzeichnung der Veröffentlichung 11., soweit erforderlich unter Augabe der maßgehlichen Teiln 12 | Bett. Anspruch Nt. 13 |
|-------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| | EP,A,0355433 (BASF) 28 Februar 1990 sièhe Seite 5, Zeile 44 - Seite 6, Zeile 51; Anspruch 1 | 1 |
| | EP,A,0000171 (BAYER) 10 Januar 1979 siehe Sette 12, Zeile 1 - Seite 20, Zeile 20; Ansprüche 1-4 | 1 |
| | EP,A,0234361 (BASF) 02 September 1987 siehe Seite 15, Zeile 1 - Seite 23, Zeile 23; Ansprüche 1-9 & DE,A,3605512 (in der Anmeldung erwähnt) | 1-8 |
| | WO,A,8703829 (BASF) 02 Juli 1987 siehe Ansprüche 1, 2 & DE,A,3545618 (in der Anmeldung erwähnt) | 1-8 |

sondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen 10: Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bodentsam anzurehen ist illeres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem interna-tionalen Anmeidedatum veröffentlicht worden ist inname Ammeleculum Veroliebilich Werech ist. Veröffenlichung, die geeigen ist, ciense Privillätzanspruch zweifelbaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffenlichung auf der die das Veröffenlichung der der im Recherchobericht genamnten Veröffenlichung belegt werden seil oder die aus einen inderen besonderen Grund angegeden ist (feit ausgefahr).

Verölfontlichung, die zich auf eine mündliche Offenbarung, sies Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen seziehl

'eröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldets-um, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffent-.cht worden ist

- T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen An-meider aum oder dem Frioritäudenen weröffentlicht werden Verständnis der der Erfündung zugemdellegenden Friatigs-verständis der der Erfündung zugemdellegenden Friatigs-scheitung von bezondern Bedeutung die benatspruch-te Erfindung kann nicht als nen oder auf erfinderischer Tälig-ktil beraben betrachtet end
- New SCHLUESS SPETALISTE WESSEN
 VERIFICATION VON DESCRIPTION OF SPETALISTS OF SPETALIST
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Parentfamille ist

TIFINICUNG

Abschlusses der Internationalen Recherche Absendotatum des laternationalen Recherchenberichts 2 1, 66, 91 14.MAI 1991

ila Recherchenbehörds

Unterschrift des bevollmächtigten Bedienstelen

BOURGONJE A.F. EUROPAISCHES PATENTAMT

(SA/210 (Blail 2) (James 1985)

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

PCT/EP FI/CUS58 SA 44842

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Rechercheubericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datel des Europäischen Patentamts am Diese Angaben dienen ner zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

14/05/91

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) Patentfamil | | Datum der Veröffentlichung | |
|----------------------------------------------------|-------------------------------|--------------------------------------------|----------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|--|
| EP-A-0355433 | 28-02-90 | AU-A- 41 WO-A- 91 | 825278 041989 001041 397806 | 01-02-90 19-02-90 08-02-90 22-11-90 | |
| EP-A-0000171 | 10-01-79 | CA-A- 1 | 7292 45 194737 172191 | 11-01-79 27-01-81 23-10-79 | |
| EP-A-0234361 | 02-09-87 | WO-A- 8' EP-A- 0: JP-T- 1: | 506512 705305 294376 501869 945128 | 03-09-87 11-09-87 14-12-88 29-06-89 31-07-90 | |
| W0-A-8703829 | 02-07-87 | AU-B- 6 AU-A- 6 EP-A, B 0 EP-A- 0 | 545618 500254 342787 228003 279813 914148 | 25-06-87 09-08-90 15-07-87 08-07-87 31-08-88 03-04-90 | |
| | | | | | |
| | | | | | |
| | | | | | |
| | | | | | |
| | | | | | |

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentumts, Nr.12/82

| | | | • |
|---|---|----|---|
| | | | • |
| | | | • |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | Ç. | |
| • | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | 2 | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |